

## Achromatisches Linsensystem für Ultraviolettstrahlen mit Germaniumdioxid-Glas

**Publication number:** DE19633128 (A1)

**Publication date:** 1998-02-19

**Inventor(s):** SCHUSTER KARL HEINZ [DE]

**Applicant(s):** ZEISS CARL FA [DE]

**Classification:**






- **international:** **G02B13/14; C03B8/00; C03C3/253; G02B1/02; G02B13/14; C03B8/00; C03C3/12; G02B1/00; (IPC1-7): G02B13/14; C03C3/253; C03C17/245; C23C16/40; G02B1/02; G02B9/02; G02B27/18; G03F7/20**

- **European:** C03C3/253

**Application number:** DE19961033128 19960816

**Priority number(s):** DE19961033128 19960816

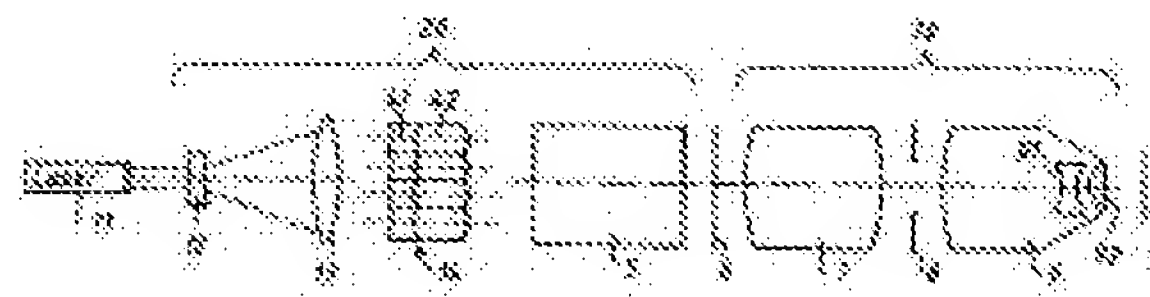
**Also published as:**

 US6064516 (A)  
 JP11514106 (T)  
 EP0855994 (A2)  
 EP0855994 (B1)  
 WO9807666 (A2)

[more >>](#)

### Abstract of DE 19633128 (A1)

An achromatic product, in particular for uses in the DUV range below 350 nm wavelength, and therefore in particular for projection exposure systems for microlithography, combines quartz glass with lenses made of germanium dioxide glass (GeO<sub>2</sub>). The production of GeO<sub>2</sub> glass by CVD on an amorphous base plate made of the same material is disclosed.



.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 33 128 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 33 128.5  
㉑ Anmeldetag: 16. 8. 96  
㉒ Offenlegungstag: 19. 2. 98

㉓ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**G 02 B 13/14**  
G 02 B 9/02  
G 02 B 1/02  
G 03 F 7/20  
G 02 B 27/18  
C 03 C 17/245  
C 03 C 3/253  
C 23 C 16/40

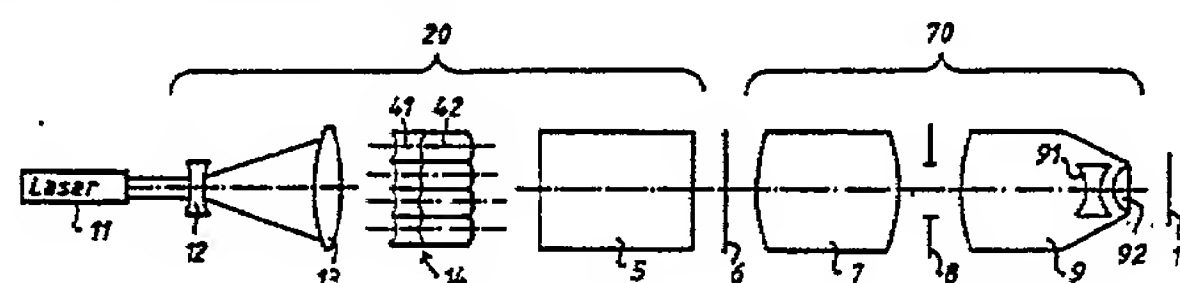
DE 196 33 128 A 1

㉔ Anmelder:  
Fa. Carl Zeiss, 89518 Heidenheim, DE

㉕ Erfinder:  
Schuster, Karl Heinz, 89551 Königsbronn, DE

㉖ **Achromatisches Linsensystem für Ultraviolettstrahlen mit Germaniumdioxid-Glas**

㉗ Ein Achromat, besonders für Anwendungen im DUV unter 350 nm Wellenlänge und da besonders für Projektionsbelichtungsanlagen für die Mikrolithographie, kombiniert Quarzglas mit Linsen aus Germaniumdioxid-Glas ( $\text{GeO}_2$ ). Die Herstellung von  $\text{GeO}_2$ -Glas durch CVD auf amorpher Basisplatte aus dem gleichen Material wird beschrieben.



DE 196 33 128 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein achromatisches Linsensystem für Ultraviolettstrahlen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, ein Projektionsbelichtungssystem nach Anspruch 4 und ein Verfahren zur Herstellung von optischem Glas aus Germaniumdioxid nach dem Oberbegriff des Anspruchs 8.

Die Schwierigkeiten der Achromatisierung im tiefen Ultraviolett sind bekannt. Außer Quarzglas stehen im wesentlichen nur kristalline Materialien zur Verfügung. Probleme macht dabei die Anisotropie der Kristalle, die neben der Doppelbrechung auch zu schlechter Herstellbarkeit polierter gekrümmter Flächen führt. Zudem sind die möglichen Materialien wenig beständig gegen Umwelteinflüsse.

In US 5,028,967 ist dies beschrieben. Als Problemlösung wird hier die Verwendung von  $\text{SiO}_2$ -Glas mit Beimischung von  $\text{GeO}_2$ , auch zusammen mit Boroxid, angegeben. Beansprucht wird ein  $\text{GeO}_2$ -Gehalt bis zu 50 mol %. Das Beispiel mit dem höchsten  $\text{GeO}_2$ -Gehalt hat 13,5 mol %  $\text{GeO}_2$  und als bevorzugt werden bis zu 30 mol % angegeben. Dabei sind die Abweichungen von Brechzahl, Dispersion und Abbe-Zahl gegenüber reinem Quarzglas gering, die Achromatisierung damit ist daher schwierig.

Die Herstellung von amorphem Germaniumoxid aus farblosem Glas ist an sich bekannt, z. B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie 4. Auflage Band 12, Weinheim New York 1985, Aufsatz "Germanium und Germanium-Verbindungen" Seiten 221 — 226, Stichwort "Germaniumdioxid", Seite 225, und aus der dort zitierten FR-A 20 18 484 (Seite 1, Zeilen 12 — 19, zugehöriger Recherchenbericht, sowie Titel und Kurzanalyse des Zitats "Secrist und Mackenzie").

In einer Version wird' kristallines  $\text{GeO}_2$  durch Hydrolyse von  $\text{GeCl}_4$  erzeugt, geschmolzen und schnell abgekühlt. Dies dient als Vormaterial zum Vermahlen als pulverförmiges Katalysatormaterial. Secrist und Mackenzie lassen aus einem Sauerstoffplasma mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OGe}$  auf eine kühlere Unterlage aus der Gasphase  $\text{GeO}_2$  abschneiden und erzeugen so nichtkristalline Filme.

Als Linsenrohlinge brauchbare  $\text{GeO}_2$ -Glaskörper sind aber nicht bekannt.

Aus Ullmann a.a.O., Stichwort "Germanate" Seite 225 sind optische Gläser aus Germanaten, z. B.  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ , bekannt, welche eine hohe Brechzahl aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Achromaten mit guter Transmission im tiefen Ultraviolett (DUV) und eines Projektionsbelichtungssystems mit einem solchen Achromaten. Ein in Kombination mit Quarzglas dafür geeignetes Glas soll bereitgestellt werden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein achromatisches Linsensystem nach Anspruch 1, ein Projektionsbelichtungssystem nach Anspruch 4 und ein Herstellverfahren für  $\text{GeO}_2$ -Glas gemäß Anspruch 8. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche 2 — 3 und 5 — 7.

Mit Germaniumdioxid-Glas in optischer Qualität wird ein DUV-transparentes Material bereitgestellt, das nicht kristallin ist und damit keine Polarisierungseffekte zeigt und gut polierbar und handhabbar ist. Zudem hat es eine deutlich höhere Dispersion als Quarzglas, so daß die größeren Sammellinsen im Achromaten aus dem technologisch ausgereiften Quarzglas gefertigt werden können und der neue Werkstoff in den kleineren Formaten der zerstreuen Linsen zum Einsatz gelangt.

Mit einer Abbe-Zahl  $v_D = 40,946$  und einem Brechungsindex von  $n_D = 1,6075$  — Meßwerte an einem Probepisma von 1 cm Kantenlänge — ergeben sich zudem vorteilhaft große Differenzen zu Quarzglas, welche den Aufbau eines Achromaten gegenüber der US 5,028,967 vereinfachen.

Beimengungen anderer Stoffe im Germaniumdioxid-Glas, insgesamt jedoch weniger als 50% und vorzugsweise minimale Mengen, sind möglich.

Für diese Anwendung bekannte Fluoride ( $\text{CaF}_2$  usw. z. B. US 4,977,426) haben eine nur wenig abweichende, und zwar geringere, Dispersion und sind kristallin, außer  $\text{BeF}_2$ , welches aber hochgiftig ist. Andere Kristalle wie Halogenide ( $\text{NaCl}$  u. a.) oder Phosphate haben zwar höhere Dispersion als Quarzglas, aber ähnliche Nachteile (z. B. Kristallfehler).

Gegenüber dem  $\text{GeO}_2$ -haltigen Glasgemisch der US 5,289,967 haben reine Stoffe grundsätzlich den Vorteil höherer Transmission im DUV. Die Unterschiede der optischen Eigenschaften sind deutlich größer.

Im Beleuchtungsstrahlengang, wie gemäß Anspruch 6 vorgesehen, sind auch sehr kleine Linsen aus  $\text{GeO}_2$  brauchbar, z. B. als Elemente eines Wabenkondensors.

Die angegebene Herstellmethode des Anspruchs 8 hat den Vorteil, daß  $\text{GeCl}_4$  in geeignet hochreiner Form als Industriestandard aus der Produktion von Germanium-Einkristallen verfügbar ist. Die Herstellung einer Scheibe als Tragkörper kann nach einem der zitierten oder den hier angegebenen Verfahren erfolgen.

Näher erläutert wird die Erfindung anhand der Zeichnungen.

Fig. 1 zeigt einen exemplarischen Achromaten mit Quarzglas-Sammellinse und Germaniumdioxid-Zerstreuungslinse;

Fig. 2 zeigt schematisch ein Projektionsbelichtungssystem mit  $\text{GeO}_2$ -Glas-Linsen in Beleuchtung und Projektionsobjektiv.

Der Achromat der Fig. 1 hat die Konstruktionsdaten der Tabelle 1 mit den Linsenflächen 1, 2 der sammelnden Quarzlinse und den Linsenflächen 3, 4 der zerstreuen Germaniumdioxid-Linse. Er bildet das Objekt Ob aus dem Unendlichen auf die Bildebene Im ab mit einem chromatischen Längsfehler  $\text{CHV} \approx 3,3 \mu\text{m}$  bei der Wellenlänge  $\lambda = 312,56 \pm 5 \text{ nm}$ . (Bei  $248,5 \pm 5 \text{ nm}$  ist  $\text{CHV} = 19 \mu\text{m}$ , bei  $248,5 \pm 0,5 \text{ nm}$  noch  $\text{CHV} = 0,5 \mu\text{m}$ .) Das Verhältnis der "Abbe-Zahl" von Quarz und  $\text{GeO}_2$ -Glas beträgt bei dieser Wellenlänge  $\lambda = (312,6 \pm 10 \text{ nm})$  2,47. Der Vergleichswert für Kalziumfluorid beträgt 0,70.

Durch den großen Dispersionsunterschied von Germaniumdioxid-Glas zu Quarzglas gelingt es auch bei einem Achromaten mit Luftabstand wie in diesem Beispiel, den Gaußfehler zu korrigieren.

Fig. 2 stellt ein DUV-Projektionsbelichtungssystem dar, bei der sowohl im Beleuchtungssystem 20 als auch im Projektionsobjektiv 70 Germaniumoxid-Glas-Linsen 12, 41, 91 zur Achromatisierung im Zusammenwirken mit



Quarzglas-Linsen 13, 42, 5, 7, 92 dienen.

Der Laser 11 ist für den DUV-Bereich gewöhnlich ein Excimer-Laser. Alternativ kann eine Quecksilberdampflampe, zum Beispiel für die 312,5 nm-Linie, vorgesehen sein.

Ein strahlaufweitendes Linsensystem 12, 13 ist durch Wahl der Zerstreuungslinse 12 aus  $\text{GeO}_2$  und der Sammellinse 13 aus Quarzglas achromatisiert. Der Wabenkondensor 14, zur Homogenisierung häufig eingesetzt, besteht im Beispiel ebenfalls aus einem Array von  $\text{GeO}_2$ -Zerstreuungslinsen 41 und Quarzglas-Sammellinsen 42. Diese Gruppen 12, 13; 41, 42 können auch eine chromatische Überkompensation aufweisen, die dann mit der weiteren Optik 5 in der Reticle-Ebene 6 eine achromatische Beleuchtung ergibt. Das Projektionsobjektiv 70 mit der Aperturblende 8 und den Linsengruppen 7 und 9 weist ebenfalls bevorzugt im Bereich kleiner Lichtbündeldurchmesser eine  $\text{GeO}_2$ -Zerstreuungslinse 91 auf. Linse 92 ist wie die übrigen Linsen aus Quarzglas. Weitere, nicht dargestellte Linsen aus den Linsengruppen 5, 7, 8 können aus  $\text{GeO}_2$ -Glas bestehen und die Achromatisierung verbessern. In der Bildebene 10 wird der zu belichtende Wafer angeordnet.

Die Herstellung von Germaniumdioxid-Glas erfolgt durch chemisches Abscheiden aus der Dampfphase, bei dem ein Verbrennungsplasma von Germaniumtetrachlorid oder Germaniumtetrahydrid — beides in der Halbleiterindustrie in geeigneter Reinheit verfügbare Stoffe — mit reinem Sauerstoff auf eine Trägerplatte aus amorphem Germaniumdioxid abgeschieden wird. Die Trägerplatte kann durch Verpressen (Sintern) von Germaniumdioxid-Pulver, das nach einem der angegebenen Verfahren aus dem Stand der Technik gewonnen wurde, hergestellt werden.

Alternativ wird gleiches  $\text{GeO}_2$ -Pulver bei 1500°C etwa 20 Stunden in einem Platin/Iridium-Tiegel aufgeschmolzen und dann langsam abgekühlt und aus dem Tiegel durch Fräsen und Sägen entfernt. Die  $\text{GeO}_2$ -Glasscheibe mit bis zu ca. 3 cm Dicke und 25 cm Durchmesser und größer ist durch den Übergang von Tiegel-Material in die Schmelze allerdings hinsichtlich der Absorption im DUV verschlechtert.

Die Unterseite dieser primären  $\text{GeO}_2$ -Glasscheibe — Blasen wandern in der Schmelze nach oben, daher ist unten das Material homogener — wird nun bearbeitet und feinoptisch poliert. Darauf wird dann die CVD-Abscheidung des reinen  $\text{GeO}_2$ -Glases ausgeführt.

Die Trägerplatte ist wieder verwendbar, da die aufgewachsene Schicht nahe der Grenzschicht zur Trägerplatte abgetrennt wird und dann wieder die Oberfläche poliert werden kann. Die Homogenität der CVD-Abscheidung wird in bekannter Weise durch Dreh- und Exzenterbewegungen der Trägerplatte und geeignete Beheizung sichergestellt.

Bei der Politur ist darauf zu achten, daß wasserfrei z. B. mit Alkohol gearbeitet wird, da durch Wasser die Rekristallisation begünstigt wird. An Luft mit bis zu 40% relativer Luftfeuchtigkeit ist die Handhabung der polierten  $\text{GeO}_2$ -Glas-Linsen bei zur Versiegelung durch dünne optische Schichten — als Antireflexschichten sowieso nötig — problemlos möglich.

Tabelle 1

Nr.	Radius (mm)	Abstand (mm)	Material
Ob		$\infty$	
1	33,555	5,904	Quarz Suprasil
2	-45,723	5,306	
3	-33,666	2,000	$\text{GeO}_2$ -Glas
4	-300,102	80,315	

Im

Numerische Apertur NA = 0,10

#### Patentansprüche

1. Achromatisches Linsensystem für Ultraviolettstrahlen mit mindestens einer ersten Linse (1, 2) aus Quarzglas oder einem überwiegend Quarz enthaltenden Glas, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine zweite Linse (3, 4) aus überwiegend, insbesondere über 70%, Germaniumdioxid enthaltendem Glas besteht.
2. Achromatisches Linsensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Linse (3, 4) aus reinem Germaniumdioxid besteht.
3. Achromatisches Linsensystem nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Linse (1, 2) sammelnd und die zweite Linse (3, 4) zerstreuend ist.
4. Projektionsbelichtungssystem mit einer Lichtquelle (11) mit einer Wellenlänge von 350 nm oder weniger, gekennzeichnet durch ein achromatisches Linsensystem (20, 70) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3.

5. Projektionsbelichtungssystem nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtquelle (11) ein Excimer-Laser oder ein anderer UV-Laser ohne Maßnahmen zur spektralen Einengung ist.
6. Projektionsbelichtungssystem nach Anspruch 4 oder Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das achromatische Linsensystem (12, 13; 41, 42) im Beleuchtungsstrahlengang (20) eingesetzt ist.
7. Projektionsbelichtungssystem nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das achromatische Linsensystem (91, 92) im Projektionsobjektiv (70) angeordnet ist.
8. Verfahren zur Herstellung von optischem Glas aus Germaniumdioxid, dadurch gekennzeichnet, daß aus hochreinem pulverförmigem Germaniumdioxid ein Basiskörper hergestellt wird und auf diesen Basiskörper aus einem Verbrennungsplasma von Germaniumtetrachlorid oder Germaniumtetrahydrid mit reinem Sauerstoff amorphes Germaniumdioxid gleichmäßig abgeschieden und dabei rapide gekühlt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1

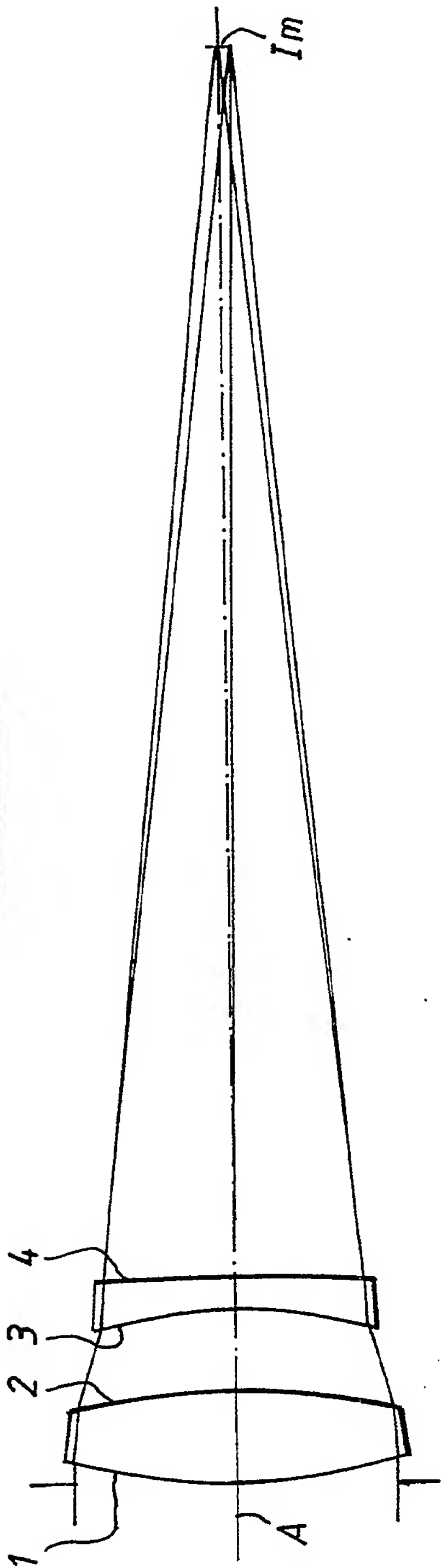


FIG. 2

